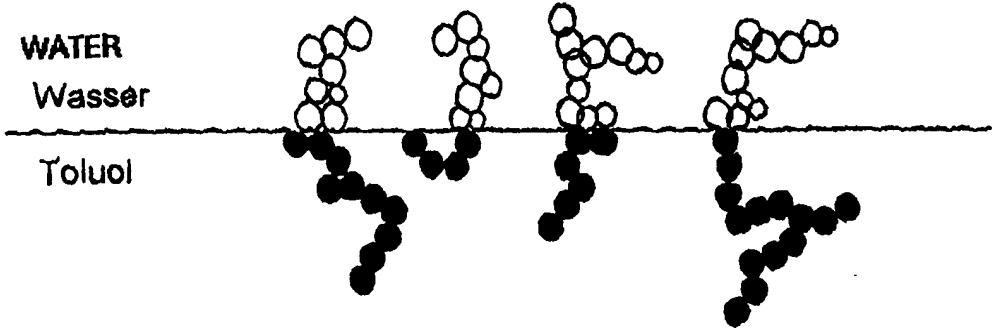


PC1
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

(51) Internationale Patentklassifikation: C09C 1/30, 3/08, 3/12, 1/00, 1/56, B01F 17/00, B01D 19/04, E21B 43/22	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/16834 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. April 1999 (08.04.99)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/06086 (22) Internationales Anmeldedatum: 24. September 1998 (24.09.98) (30) Prioritätsdaten: 197 42 761.8 27. September 1997 (27.09.97) DE (71)(72) Anmelder und Erfinder: ROSSMY, Gerd [DE/DE]; Im Hadkamp 18, D-45721 Haltern (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GIMMICH, Peter [DE/DE]; Stemmering 2, D-45259 Essen (DE). GRÜNING, Burghard [DE/DE]; Waldsaum 11, D-45134 Essen (DE). SCHATOR, Helmut [DE/DE]; Breilsort 14, D-45144 Essen (DE). VENZMER, Joachim [DE/DE]; Leinwebermarkt 4, D-45239 Essen (DE). (74) Anwälte: JÖNSSON, Hans-Peter usw.; Deichmannhaus am Dom, D-50667 Köln (DE). </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, GD, GE, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SL, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> </td> </tr> </table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/06086 (22) Internationales Anmeldedatum: 24. September 1998 (24.09.98) (30) Prioritätsdaten: 197 42 761.8 27. September 1997 (27.09.97) DE (71)(72) Anmelder und Erfinder: ROSSMY, Gerd [DE/DE]; Im Hadkamp 18, D-45721 Haltern (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GIMMICH, Peter [DE/DE]; Stemmering 2, D-45259 Essen (DE). GRÜNING, Burghard [DE/DE]; Waldsaum 11, D-45134 Essen (DE). SCHATOR, Helmut [DE/DE]; Breilsort 14, D-45144 Essen (DE). VENZMER, Joachim [DE/DE]; Leinwebermarkt 4, D-45239 Essen (DE). (74) Anwälte: JÖNSSON, Hans-Peter usw.; Deichmannhaus am Dom, D-50667 Köln (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, GD, GE, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SL, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/06086 (22) Internationales Anmeldedatum: 24. September 1998 (24.09.98) (30) Prioritätsdaten: 197 42 761.8 27. September 1997 (27.09.97) DE (71)(72) Anmelder und Erfinder: ROSSMY, Gerd [DE/DE]; Im Hadkamp 18, D-45721 Haltern (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GIMMICH, Peter [DE/DE]; Stemmering 2, D-45259 Essen (DE). GRÜNING, Burghard [DE/DE]; Waldsaum 11, D-45134 Essen (DE). SCHATOR, Helmut [DE/DE]; Breilsort 14, D-45144 Essen (DE). VENZMER, Joachim [DE/DE]; Leinwebermarkt 4, D-45239 Essen (DE). (74) Anwälte: JÖNSSON, Hans-Peter usw.; Deichmannhaus am Dom, D-50667 Köln (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, GD, GE, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SL, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>			
(54) Title: AMPHIPHILIC PARTICLES OR MOLECULES WITH PREDOMINANTLY HYDROPHILIC AND PREDOMINANTLY HYDROPHOBIC DOMAINS DISTRIBUTED ANISOTROPICALLY ON THEIR SURFACE (54) Bezeichnung: AN IHRER OBERFLÄCHE ANISOTROP VERTEILTE ÜBERWIEGEND HYDROPHILE UND ÜBERWIEGEND HYDROPHOBE DOMÄNEN AUFWEISENDE AMPHIPHILE TEILCHEN ODER MOLEKÜLE (57) Abstract <div style="display: flex; align-items: flex-start;"> <div style="width: 30%; padding-right: 10px;"> <p>The invention relates to essentially water insoluble amphiphilic particles or molecules with predominantly hydrophilic and predominantly hydrophobic domains distributed anisotropically on their surface and with a particle size of between 1 nm and 100 µm, consisting of antagonistic sub-groups of particles or molecules which each have either predominantly hydrophilic or predominantly hydrophobic domains. The sub-group of particles or molecules is agglomerated or associated by polar interactions or by hydrogen bridges. The invention also relates to a method for producing these particles or molecules and to the specific use of the particles or molecules.</p> </div> <div style="width: 65%;">  </div> </div>				
(57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft in Wasser im wesentlichen unlösliche, an ihrer Oberfläche anisotrop verteilte überwiegend hydrophile und überwiegend hydrophobe Domänen aufweisende amphiphile Teilchen oder Moleküle einer Teilchengröße im Bereich von 1 nm bis 100 µm, bestehend aus antagonistischen Teilmengen von Teilchen oder Molekülen, die jeweils überwiegend hydrophile beziehungsweise überwiegend hydrophobe Domänen aufweisen, wobei die Teilmenge der Teilchen oder Moleküle über polare Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrücken agglomeriert oder assoziiert ist sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Teilchen oder Moleküle sowie die gezielte Verwendung der Teilchen oder Moleküle.</p>				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

An ihrer Oberfläche anisotrop verteilte überwiegend hydrophile und überwiegend hydrophobe Domänen aufweisende amphiphile Teilchen oder Moleküle

Die Erfindung betrifft in Wasser im wesentlichen unlösliche, an ihrer Oberfläche anisotrop verteilte überwiegend hydrophile und überwiegend hydrophobe Domänen aufweisende amphiphile Teilchen oder Moleküle einer Teilchengröße im Bereich von 1
5 nm bis 100 μm , Verfahren zur Herstellung dieser Teilchen oder Moleküle sowie die gezielte Verwendung der Teilchen oder Moleküle.

Das hydrophile oder hydrophobe Verhalten eines Festkörpers
10 wird im wesentlichen durch die an seiner Oberfläche befindlichen Gruppen bestimmt. So sind z.B. Teilchen oder Moleküle, welche an der Oberfläche Hydroxylgruppen aufweisen, im Regelfall hydrophil. Ein solches Verhalten zeigt beispielsweise feinteilige, durch Fällung oder pyrolytisch
15 gewonnene Kieselsäure. Befinden sich an der Oberfläche des Teilchens oder Moleküls aber beispielsweise Alkylsilylgruppen oder Kohlenwasserstoffgruppen, wie Alkylgruppen, insbesondere längerkettige Alkylgruppen, weisen die Teilchen hydrophobe Eigenschaften auf .

20 Es ist nun seit langem bekannt, daß man den hydrophilen oder hydrophoben Charakter anorganischer oder organischer Teilchen oder Moleküle beeinflussen kann. Dies kann durch Adsorption von Substanzen an der Oberfläche eines Teilchens oder
25 Moleküls, insbesondere aber durch chemische Reaktionen mit reaktiven Gruppen erfolgen, welche sich an der Oberfläche des

Teilchens oder Moleküls befinden. Zu diesem Stand der Technik gibt es eine umfangreiche Literatur, insbesondere für die Ausrüstung von Glasoberflächen mit Alkylsilylverbindungen unter dem Stichwort "Silanhaftmittel".

5

So ist z. B. in der DE-OS 23 13 073 ein Verfahren zur chemischen Modifizierung der Oberflächen anorganischer, Hydroxylgruppen enthaltender Festkörper mit dem Kennzeichen beschrieben, daß an diese Oberflächen Alkylketten chemisch gebunden werden, die reaktive Heteroatome tragen.

10

Es ist einleuchtend, daß durch eine derartige Modifizierung der Oberfläche die Eignung solcher modifizierter Festkörper als stationäre Phase in der Chromatographie wesentlich beeinflusst werden kann, da das physikalische und chemische Verhalten des modifizierten Festkörpers gegenüber der mobilen Phase wesentlich durch die Eigenschaften seiner Oberfläche bestimmt wird. Durch die Art der Modifizierungsreaktion und im Hinblick auf die beabsichtigte Verwendung ist davon auszugehen, daß die gesamte Oberfläche der Teilchen an der Modifizierungsreaktion teilnimmt. Wird das Modifizierungsmittel in einem Unterschuß verwendet, so daß nicht alle reaktiven Gruppen, die sich an der Oberfläche der Teilchen befinden, modifiziert werden können, ist anzunehmen, daß die Verteilung der modifizierten Gruppen auf der Oberfläche nach statistischen Gesetzen erfolgt.

15

20

25

30

Gegenstand der DE-OS 21 07 082 ist ein oberflächenbehandeltes, pulverisiertes Siliciumdioxid mit einer Oberfläche von mindestens 10 m²/g, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß

es einen Hydrophobizitätsgrad, gemessen durch den Methanoltitrationstest, von 5 bis 35 aufweist. Der Methanoltitrationstest, dessen Ergebnis auch als Methanolzahl bezeichnet wird, gibt eine häufig verwendete bestimmte Größe zur Ermittlung des Grades der Hydrophobie an. Die Ausführung des Testes kann in der Weise erfolgen, daß man 0,2 g des zu prüfenden Pulvers in 50 ml Wasser, das sich in einem konischen 250-ml-Kolben befindet, einbringt. Das Pulver wird, wenn es eine hydrophobe Oberfläche aufweist, durch das Wasser nicht benetzt und schwimmt auf der Oberfläche des Wassers. Nun wird aus einer Bürette langsam Methanol zugegeben, bis das gesamte zu prüfende Pulver benetzt ist. Der Endpunkt markiert den Punkt des Zusatzes von Methanol, bei dem praktisch das gesamte Pulver in der Flüssigkeit suspendiert ist. Die Methanolzahl ist dann der Prozentsatz Methanol im Flüssigkeitsgemisch aus Methanol und Wasser bei Erreichen des Endpunktes.

In der vorgenannten DE-OS 21 07 082 erfolgt die Hydrophobierung des Siliciumdioxidpulvers dadurch, daß man die Oberfläche mit einem Silan behandelt, welches sowohl in bezug auf die OH-Gruppen der Kieselsäure reaktive Gruppen als auch hydrophobe Gruppen enthält. Durch die Reaktion der an der Oberfläche des Siliciumdioxids befindlichen Hydroxylgruppen mit den reaktiven Gruppen des Silans werden die Teilchen dergestalt modifiziert, so daß sich auf der Außenseite die hydrophoben Gruppen des Silans ausrichten. Beispiel eines solchen reaktiven Silans ist Methyltriethoxysilan. Auch in dieser Offenlegungsschrift wird davon gesprochen, daß die Verteilung solcher hydrophilen Gruppen willkürlich erfolgt, d.h., daß die Belegung der Oberfläche nach statistischen Gesetzen verläuft, so daß die Wahrscheinlichkeit,

auf der Oberfläche eines modifizierten Teilchens eine hydrophile bzw. - hydrophobe Gruppe anzutreffen, in Abhängigkeit von der Konzentration dieser Gruppen überall gleich ist.

- 5 In der DE-OS 31 32 370 ist ein Verfahren zur tertiären Erdölförderung mittels Tensid-Fluten beschrieben, bei dem der tensidhaltigen, wäßrigen Flüssigkeit eine wirksame Menge eines oberflächenmodifizierten Siliciumdioxids zugesetzt wird.
- 10 Allen diesen modifizierten Teilchen des Standes der Technik ist gemeinsam, daß die Hydrophilie oder Hydrophobie der Oberfläche gezielt beeinflußt worden ist, um den Teilchen bestimmte, erwünschte anwendungstechnische Eigenschaften zu vermitteln. Diese anwendungstechnischen Eigenschaften beruhen
- 15 insbesondere auf der besseren Verträglichkeit und Benetzbarkeit der Teilchen mit dem bzw. durch das Medium, in dem sich die Teilchen befinden. Die aus diesem Stand der Technik bekannten, in ihren Oberflächeneigenschaften modifizierten Festkörper weisen die hydrophoben oder hydrophilen Gruppen, die sich in
- 20 der Teilchenoberfläche befinden, in gleichmäßiger, statistischer, d. h. isotroper Verteilung auf. Es gelingt somit nur, ein hydrophiles Teilchen mehr oder weniger ausgeprägt zu hydrophobieren oder umgekehrt. Dies zeigt sich in der Verteilung der Teilchen in zwei miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten:
- 25 Überschichtet man Wasser als polare Flüssigkeit mit Hexan als Beispiel einer unpolaren Flüssigkeit und gibt man pyrogene Kieselsäure mit unbehandelter Oberfläche dazu, verteilt sich die unbehandelte pyrogene Kieselsäure aufgrund der Anwesenheit von Hydroxylgruppen an ihrer Oberfläche fast ausschließlich in der
- 30 Wasserphase. Hydrophobiert man die Kieselsäure nach einem der

obengenannten Verfahren, so daß praktisch alle Hydroxylgruppen modifiziert und gegebenenfalls verbleibende Hydroxylgruppen sterisch so abgeschirmt sind, daß ihr Beitrag zu den Oberflächeneigenschaften vernachlässigbar ist, verteilt sich
5 eine solche hydrophobierte Kieselsäure praktisch ausschließlich in der Hexan-Phase. Hydrophobiert man jedoch pyrogene Kieselsäure nur teilweise und in unterschiedlichem Ausmaß, wobei der Grad der Hydrophobie z.B. durch die Methanolzahl bestimmt werden kann, erhält man Verteilungen zwischen beiden Phasen,
10 die mit dem Grad der Hydrophobierung korrelieren.

Die EP 0 156 270 A2 betrifft durch hydrophile und hydrophobe Gruppen modifizierte Teilchen einer Teilchengröße $< 100 \mu\text{m}$, wobei die hydrophilen und hydrophoben Gruppen auf der Oberfläche
15 der modifizierten Teilchen anisotrop verteilt sind, sowie Verfahren zur Herstellung solcher Teilchen und ihre Verwendung als grenzflächenaktive Produkte, insbesondere zum Stabilisieren oder Destabilisieren von Emulsionen, Schäumen sowie zur tertiären Erdölförderung. Eine Ausführungsform betrifft
20 Teilchen, bei denen Teilmengen von hydrophob modifizierten Teilchen und Teilmengen von hydrophil modifizierten Teilchen chemisch miteinander verknüpft sind.

Aus der FR 9406899 (EP 0 686 391 A1) ist bekannt, daß
25 Polyalkylsilsesquioxane, wie beispielsweise Tospearl[®] 103, 105, 108, (Toshiba) eine Wasser-in-Öl-Emulsion stabilisieren. Die Oberfläche dieser Teilchen weist hydrophobe Eigenschaften auf, wobei die Teilchen an der Oberfläche sitzende Alkylketten bis zu 4 C-Atomen aufweisen. Die Oberfläche dieser
30 Polyalkylsilsesquioxane wird zum einen durch die hydrophoben

Alkylsilylgruppen und durch einige hydrophile SiOH-Gruppen dominiert. Mit zunehmender Größe der Teilchen steigert sich der hydrophobe Charakter der Teilchen. Ebenso wird die stabilisierende Wirkung von pyrogenem, hydrophoben SiO₂, wie
5 beispielsweise Aerosil[®] 974, 812 und 805 (Degussa) auf Wasser-in-Öl-Emulsionen beschrieben. Der Durchmesser der Primärteilchen sollte dabei zwischen 7 bis 12 nm liegen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, aus
10 Teilchen oder Molekülen, die hydrophil oder hydrophil modifiziert sind, und hydrophob oder hydrophob modifizierten Teilchen oder Molekülen, Assoziate oder Agglomerate herzustellen, sie gegebenenfalls zu isolieren und als Emulgatoren für Grenzflächenmodifizierungen, beispielsweise
15 Wasser-in-Öl oder Öl-in-Wasser-Emulsionen einzusetzen. Die genannten Teilchen oder Moleküle sollen dabei über polare Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrücken miteinander wechselwirken und diese physikalische Wechselwirkung zu neuen, erfindungsgemäßen Teilchen oder Molekülen führen, die jedoch
20 keine chemische Verknüpfung der Teilmengen der Teilchen oder Moleküle mit hydrophoben oder hydrophilen Domänen aufweisen.

Die vorstehend genannte Aufgabe wird in einer ersten Ausführungsform der Erfindung gelöst durch in Wasser im
25 wesentlichen unlösliche, an ihrer Oberfläche anisotrop verteilte überwiegend hydrophile und überwiegend hydrophobe Domänen aufweisende amphiphile Teilchen oder Moleküle einer Teilchengröße von 1 nm bis 100 µm, bestehend aus antagonistischen Teilmengen von Teilchen oder Molekülen, die
30 jeweils überwiegend hydrophile beziehungsweise überwiegend

hydrophobe Domänen aufweisen, wobei die Teilmengen der Teilchen oder Moleküle über polare Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrücken agglomeriert oder assoziiert ist.

5 Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß diese Aufgabe zum einen mit Hilfe von Ausgangsteilchen oder Molekülen dadurch gelöst werden kann, die für die Bildung der Assoziate oder Agglomerate verwendet werden, die überwiegend hydrophile Domänen aufweisen, d. h. Bereiche aufweisen, bei denen oberflächliche
10 Hydroxylgruppen oder andere hydrophile Gruppen, wie beispielsweise N-H-Gruppen nicht modifiziert oder zumindest zum Teil mit hydrophilisierenden Gruppen modifiziert sind. Die Teilmenge dieser Teilchen weist notwendigerweise kopplungsfähige Gruppen auf, die zur Ausbildung von polaren Wechselwirkungen
15 oder Wasserstoffbrücken geeignet sind.

Für die andere Teilmenge der Teilchen oder Moleküle, die für die erfindungsgemäßen Assoziate oder Agglomerate gebraucht werden, gilt, daß diese hydrophobe Domänen aufweist, d. h.
20 Bereiche aufweisen, die hydrophobe Gruppen von Haus aus enthalten oder durch hydrophobe Gruppen modifiziert sind. Auch diese Teilmenge muß wenigstens in Teilbereichen polare Gruppen aufweisen, die zur Bildung von polaren Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrücken geeignet sind. In beiden Fällen kommen hier
25 jeweils Wasserstoffakzeptoren bzw. Donatoren in Frage, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken besonders geeignet sind.

Wesentliches Kriterium der vorliegenden Erfindung ist, daß die genannten Teilmengen der Teilchen oder Moleküle durch
30 Wasserstoff-Brückenbindungen oder polare Wechselwirkungen in

Wechselwirkung treten.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Teilchen oder Moleküle gibt man beispielsweise die jeweiligen Teilmengen der Teilchen oder Moleküle vorzugsweise an eine Phasengrenzfläche, beispielsweise in ein inertes Lösungsmittelgemisch aus insbesondere Kohlenwasserstoffen, wie Toluol und Wasser und bringt gegebenenfalls unter Einwirkung von Scherkräften beide Teilmengen der Teilchen oder Moleküle miteinander in Kontakt. Hierbei ist zu beachten, daß die Anwesenheit der Phasengrenzfläche nicht zwingend erforderlich ist. Da nicht alle hydrophilen Gruppen an der Oberfläche der Teilchen oder Moleküle modifiziert sind, können die Teilchen wechselwirken mit anderen Teilchen, beispielsweise über polare Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrücken. Diese physikalische Wechselwirkung führt zu neuen Assoziaten oder Agglomeraten der erfindungsgemäßen Teilchen oder Moleküle, die auch nach dem Isolieren aus dem Lösungsmittel erhalten bleiben und beispielsweise beim Einsatz als Emulgator zum Tragen kommen oder aber als Suspension direkt eingesetzt werden können. Die Fig. 1 zeigt eine idealisierte Darstellung der erfindungsgemäßen Teilchen oder Moleküle und ihre Ausrichtung an einer Phasengrenzfläche. Die überwiegend hydrophobe Domänen aufweisenden Teile der Moleküle oder Teile richtet sich in die unpolare Toluolphase aus, während sich die überwiegend hydrophilen Domänen aufweisenden Teile der Moleküle oder Teile in die polare Wasserphase ausrichtet.

Die idealisierte Darstellung geht davon aus, daß sich die Wasserstoff-Brückenbindung oder die polare Wechselwirkung

insbesondere an der Phasengrenzfläche ausgebildet. In der Praxis werden sich jedoch auch in der unpolaren Phase Teilmengen von hydrophile Domänen aufweisenden Bestandteilen finden und umgekehrt.

5

10

15

Mit Hilfe des Methanoltitrations-Tests läßt sich der Erfolg der erfindungsgemäßen Restrukturierung von Teilchen oder Molekül-Clustern ermitteln. Je nach Mischungsverhältnis der Teilmengen der Teilchen oder Moleküle erhält man beispielsweise Produkte, die sich mit einer bestimmten Methanolzahl charakterisieren lassen. Produkte mit Methanolzahl 0-35 eignen sich insbesondere zur Stabilisierung von Öl-in-Wasser-Emulsionen, während sich Produkte mit Methanolzahl 35-60 insbesondere zur Stabilisierung von Wasser-in-Öl-Emulsionen eignen.

20

25

30

Das bedeutet, daß die Oberfläche der erfindungsgemäßen Teilchen oder Moleküle nicht nur hinsichtlich ihrer Affinität gegenüber polaren und unpolaren Lösungsmitteln anisotrop verändert wird, sondern, daß die Teilchen insbesondere an Phasengrenzflächen Wirkungen erzielen, wie sie in ähnlicher Weise von Tensiden bekannt sind. Jedoch sind die erfindungsgemäßen Teilchen oder Moleküle im Gegensatz zu konventionellen Tensiden im System in der Regel unlöslich und können deshalb in einfacher Weise durch Filtrieren, Zentrifugieren oder ähnliche Maßnahmen aus dem System entfernt werden. Hierdurch wird eine neue Klasse von quasigrenzflächenaktiven Produkten zur Verfügung gestellt, welche vielfältige gewerbliche Anwendbarkeit zeigen. Darüber hinaus ist die Herstellung der erfindungsgemäßen Teilchen oder Moleküle sehr viel einfacher und damit kostengünstiger als

Teilchen, die gemäß der EP 0 156 270 A2 erhalten werden.

Das Wesen der Erfindung besteht somit darin, daß im Gegensatz zum überwiegenden Stand der Technik die hydrophilen und hydrophoben Domänen auf der Oberfläche der Teilchen oder Moleküle nicht nach statistischen Gesetzen isotrop verteilt sind, sondern die Teilchen oder Moleküle vielmehr voneinander getrennte Bereiche unterschiedlicher Hydrophilie bzw. Hydrophobie aufweisen. Die hydrophilen und hydrophoben Domänen liegen somit in voneinander getrennten Oberflächenbereichen der Teilchen oder Moleküle vor. Dabei können die einzelnen Domänen in einer Fläche angeordnet sein und aneinander angrenzen. Es ist dabei nicht erforderlich, daß die hydrophoben oder hydrophilen Domänen einheitlich ausgeprägt sind. Voraussetzung für die erfindungsgemäßen Teilchen oder Moleküle ist jedoch, daß diese Domänen antagonistischer Natur sind.

Von den löslichen tensidischen Verbindungen ist es bekannt, daß sie, um grenzflächenaktiv zu sein, hydrophile und hydrophobe Gruppen im selben Molekül enthalten müssen. Man kann deshalb das Wesen der Erfindung auch darin sehen, daß die Anordnung der hydrophilen und hydrophoben Domänen aus dem niedermolekularen Bereich der Tenside in den Bereich von Festkörperteilchen einer Größe von etwa 1 nm bis 100 µm übertragen wird. Es ist dabei selbstverständlich, daß die erfindungsgemäßen Teilchen oder Moleküle wenigstens eine hydrophile und eine hydrophobe Domäne aufweisen. Nach oben hin ist jedoch die Zahl der Domänen nicht begrenzt.

Es war überraschend, daß auch diese, verglichen mit dem

Niedermolekularbereich, verhältnismäßig groben, unlöslichen Teilchen oder Moleküle in ausgeprägter Form Eigenschaften zeigen, die grenzflächenaktiven Verbindungen eigen sind, wie z.B. die Adsorption an einer (Öl/Wasser)-Phasengrenzfläche.

5

Die erfindungsgemäßen Teilchen oder Moleküle eignen sich gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Tensiden, die in Hohlräumen oder Käfigen der Teilchen oder Moleküle vorliegen können, unter anderem zur Herstellung verhältnismäßig grober, aber dennoch über Monate stabiler Emulsionen. Sie können zur Stabilisierung von Schäumen verwendet werden. Sie eignen sich zum Einsatz in der Suspensionspolymerisation, in der 10 Enkapsulierung von Verbindungen, wobei es gegebenenfalls vorgesehen sein kann, die Teilchen oder Moleküle mit Fenstern zu versehen, um einen Stoffaustausch der Tenside zu gewährleisten. Die erfindungsgemäßen Teilchen oder Moleküle eignen sich auch für die Entölung von Lagerstätten bei der tertiären Erdölförderung. Dabei ist es dem Fachmann verständlich, daß je nach der Balance der hydrophilen und 15 hydrophoben Domänen die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Teilchen oder Moleküle in Gemischen von polaren und unpolaren Systemen unterschiedlich sind. 20

Dieses hydrophile/hydrophobe Gleichgewicht wird bei Tensiden, 25 also löslichen Verbindungen, häufig durch den sogenannten HLB-Wert ausgedrückt.

Wenn auch die erfindungsgemäßen Teilchen oder Moleküle in Wasser und meist auch in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind, 30 läßt sich aber doch im Vergleich mit löslichen Tensiden eine

gewisse Ähnlichkeit in der Abhängigkeit ihres Verhaltens von ihrer Hydrophil/Hydrophob-Balance feststellen.

Die erfindungsgemäßen Teilchen oder Moleküle können anorganischer oder organischer Natur sein. Bevorzugt sind anorganische Feststoffe, insbesondere Kieselsäure in feinverteilter, beispielsweise pyrogen erzeugter Form. Ebenfalls brauchbar sind die feinteiligen Oxide oder Oxidhydrate des Magnesiums, Calciums, Aluminiums, Yttriums, der Lanthaniden, des Titans, Zirkons und Zinns. Als weiteren Festkörper kann auch Kohlenstoff, z.B. in Form von Ruß, verwendet werden. Als Beispiel für die erfindungsgemäßen Moleküle dienen die im Stand der Technik bekannten Polyalkylsilsesquioxane, die der erfindungsgemäßen Behandlung unterworfen werden. Als organische Verbindungen kommen natürliche oder synthetische Produkte, wie z B. Polysaccharide, insbesondere Stärke und Cellulose, oder organische polymere Verbindungen mit reaktiven Gruppen in Frage. Die auf der Oberfläche der Teilchen befindlichen reaktiven Gruppen sind im Fall der Kieselsäure und der feinteiligen Oxide oder Oxidhydrate die Hydroxylgruppen. Bei der Verwendung von Ruß können oberflächlich vorhandene oder eingeführte Carboxylgruppen oder auch phenolische Hydroxygruppen diese Aufgaben übernehmen. Die reaktiven Gruppen der Polysaccharide sind wiederum Hydroxylgruppen. Bei den organischen polymeren Verbindungen ist man in der Wahl der reaktiven Gruppen relativ frei, da vielerlei Polymerisate bekannt sind, welche Hydroxyl-Carboxyl-,Mercapto- oder andere reaktive Gruppen aufweisen können.

Zur Hydrophilierung und Hydrophobierung der Teilmengen der

Teilchen oder Moleküle kann man sich bekannter Techniken bedienen. Wie eingangs bereits geschildert, werden im allgemeinen als hydrophilisierende Gruppen Polyoxyethylengruppen verwendet, die die hydrophilen Domänen prägen. Es ist natürlich
5 möglich, einen Teil der Oxyethylengruppen durch Oxypropylengruppen zu ersetzen. Hierdurch kann man die Hydrophilie dieser Polyoxyalkylengruppen abstufen. Jedoch sollten nicht mehr als 50 bis 60 Mol-% der Oxyethylengruppen durch Oxypropylengruppen ersetzt sein, da sonst die Hydrophilie
10 der Polyoxyalkylengruppe zu sehr abgeschwächt wird.

Ebenfalls entsprechend dem Stand der Technik können die hydrophobisierenden Gruppen, die die hydrophoben Domänen prägen, Kohlenwasserstoffgruppen sein. Dabei kommen insbesondere
15 Alkylgruppen, Alkylsilylgruppen und vorzugeweise solche mit mehr als 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest in Frage. Es bieten sich insbesondere die von Fettsäuren oder Fettalkoholen mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen abgeleiteten Alkylgruppen an. Man kann statt der Alkylgruppen auch Arylgruppen zur Hydrophobierung
20 verwenden. Die vorgenannten Gruppen können gegebenenfalls substituiert sein. Eine besondere Hydrophobierung und Oleophobierung erzielt man durch den Einbau von perfluorierten Alkylgruppen. Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist der Einbau von Alkylsilylgruppen, die ausgewählt
25 sind aus Alkyl-modifizierten Siloxanen, wie Dimethyl-, Trimethyl-, Octyl- oder Dodecylsilan.

Die hydrophilen und hydrophoben Gruppen müssen wenigstens eine reaktive Gruppe aufweisen, über die sie mit der an der
30 Oberfläche der zu Ausgangs-Teilchen oder Moleküle befindlichen

reaktiven Gruppe gebunden sind. Die hydrophilen und/oder hydrophoben Gruppen sind mit der jeweiligen Matrix beispielsweise durch eine

5

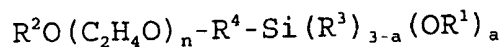
$$\begin{array}{ccc} \text{O} & \text{O} & \text{O} \\ || & || & || \\ -\text{CO}-, & -\text{SiO}-, & -\text{CO}-, & -\text{NHCO}- & \text{oder} & -\text{NHC}- \end{array}$$
 Brücke verbunden. Es sind auch andere Brückenglieder möglich. Dies ist auch für die vorliegende Erfindung nicht von ausschlaggebender Bedeutung, denn das Wesen der Erfindung besteht weniger in der Auswahl
 10 der hydrophilisierenden und hydrophobisierenden Gruppen und der Art ihrer Verbindung mit der Matrix der Teilchen oder Moleküle als vielmehr in der räumlichen Verteilung der Domänen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die Verfahren zur
 15 Herstellung der Teilchen oder Moleküle, wobei man eine Teilmenge von Teilchen oder Moleküle in an sich bekannter Weise partiell hydrophilisiert und eine weitere Teilmenge von Teilchen oder Moleküle in an sich bekannter Weise partiell hydrophobisiert und die resultierende Menge der Teilchen oder Moleküle,
 20 gegebenenfalls an einer Phasengrenzfläche, beispielsweise unter Einwirkung von Scherkräften in Kontakt bringt. Alternativ ist es selbstverständlich möglich, entsprechende Teilchen oder Moleküle, die im Handel erhältlich sind, direkt umzusetzen. Bei der Einwirkung von Scherkräften auf modifizierte Kieselsäuren,
 25 insbesondere an Phasengrenzflächen werden neue Agglomerate oder Assoziate gebildet, bei denen die Teilchen oder Moleküle, die jeweils hydrophile beziehungsweise hydrophobe Domänen aufweisen, über polare Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrücken agglomeriert oder assoziiert werden. Die genannten Scherkräfte
 30 können beispielsweise durch den Einsatz von Rührern nach dem

Rotor-Stator-Prinzip aber beispielsweise auch durch die
Einwirkung von Ultraschall realisiert werden. Im Allgemeinen
wird erfindungsgemäß erreicht, daß die überwiegend hydrophoben
Domänen aufweisende Teilmenge der Ausgangsteilchen noch
5 hydrophile Gruppen wie OH- oder NH-Gruppen enthalten, deren
Dichte gegebenenfalls durch an sich bekannte Verfahren erhöht
werden kann, um mit der anderen Teilmenge, die ebenfalls polare
Gruppen aufweist, die gewünschten Wechselwirkungen einzugehen.
Durch Einwirkung von Scherkräften auf Kieselsäuren werden aus
10 den vorhandenen Clustern, die meist eine Größenordnung von 0,5
bis 1 µm aufweisen, Primärteilchen einer Größenordnung von 5
bis 15 nm freigesetzt, die sich dann mit Hilfe der vorliegenden
Erfindung reorganisieren.

15 Das Herstellungsverfahren läßt sich an einem Beispiel besser
verdeutlichen:

Man verwendet z.B. als Festkörperteilchen pyrogen erzeugte
Kieselsäure und hydrophiliert gemäß des Standes der Technik
20 eine Teilmenge dieser Kieselsäure mit einem Polyoxyal-
kylengruppen enthaltenden Silan, wie es z.B. durch die Formel



25 beschrieben wird. Die zweite Teilmenge der Kieselsäure wird
ebenfalls dem Stand der Technik entsprechend durch partielle
Umsetzung der Hydroxylgruppen hydrophobiert.

Es liegen nun zwei Teilmengen der Kieselsäure vor: Die eine
30 Teilmenge trägt hydrophile Domänen. Die zweite Teilmenge trägt

hydrophobe Domänen. Diese bringt man erfindungsgemäß beispielsweise an einer Phasengrenzfläche bevorzugt Wasser/organische Verbindung miteinander in Kontakt. Die Größe der Phasengrenzfläche sollte dabei so groß wie möglich sein, da die Reorganisation der Teilchen bevorzugt hier stattfinden soll.

In analoger Weise kann man auch feinteiliges Aluminiumoxidhydrat oder feinteilige getrocknete Stärke, z.B. Quellstärke, jeweils hydrophobierend behandeln. Durch die Teilchengröße, aber vor allem durch Variation der hydrophoben Substituenten hinsichtlich ihrer Struktur und ihres Molekulargewichtes und hinsichtlich ihrer aufgetragenen Menge lassen sich die Eigenschaften der hergestellten Teilchen oder Moleküle bestimmen und den jeweiligen, durch die beabsichtigte Anwendung bedingten Anforderungen anpassen. So ist es beispielsweise leicht möglich, Teilmengen pyrogener Kieselsäure mit unterschiedlichen Mengen eines hydrophilen Silans und eines hydrophoben Silans zu behandeln und dadurch Produkte herzustellen, die sich hinsichtlich ihrer Dispergierbarkeit in polaren und unpolaren Lösungsmitteln deutlich unterscheiden.

Die Stabilitäten der Dispersionen in unterschiedlichen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Öl/Wasser, Ethanol und Toluol, erlauben eine deutliche Differenzierung von Produkten und ermöglichen, diese hinsichtlich ihrer Hydrophobie bzw. Hydrophilie einzuordnen. Produkte, die sich in ihren Dispersionsstabilitäten unterscheiden, sind auch deutlich verschieden in ihrer Wirksamkeit in bestimmten Anwendungen, wie beispielsweise der Entölung ölgesättigter Sandpackungen.

Die erfindungsgemäßen Teilchen oder Moleküle zeigen ausgeprägte Wirksamkeit an Phasengrenzflächen. Sie können z.B. bei geeigneter Wahl ihrer hydrophoben und hydrophilen Domänen als Emulgatoren verwendet werden. Mit Hilfe derartiger Teilchen ist es beispielsweise möglich, grobteilige Emulsionen herzustellen, die trotz ihrer großen Tröpfchen bemerkenswert stabil gegenüber Koaleszenz sind. Dabei ergibt sich eine weitere wesentliche Eigenschaft der erfindungsgemäßen Teilchen oder Moleküle daraus, daß sie meist in einfacher Weise, z.B. durch Filtration, aus dem emulgierten System entfernt werden können, wobei die Emulsion bricht. Die Anwendungsgebiete entsprechen wenigstens der Lehre der EP 0 156 270 A2. Die Teilchen oder Moleküle lassen sich dem gewünschten Anwendungszweck maßgeschneidert anpassen.

Durch entsprechende Anpassung der hydrophoben und hydrophilen Domänen können die erfindungsgemäßen Teilchen oder Moleküle aber auch als Emulsionsspalter wirksam werden. Es ist vorteilhaft, die Teilchen oder Moleküle vor der Anwendung in einem Lösungs-/Dispergier-Mittel fein zu verteilen. Besonders vorteilhaft ist es, die erfindungsgemäßen Teilchen oder Moleküle zusammen mit an sich bekannten Dismulgatoren einzusetzen. Hier ist häufig ein Synergismus zu beobachten.

Die erfindungsgemäßen Teilchen oder Moleküle können auch bei der Bildung und Stabilisierung wäßriger Schäume zu einer Wirkungsverbesserung an sich bekannter Tenside beitragen.

Weiterhin lassen sich die erfindungsgemäßen Festkörper mit besonderem Vorteil bei der tertiären Erdölförderung verwenden.

Sie können insbesondere bei Flutungsverfahren der Tensidlösung zugesetzt werden und führen zu einer erhöhten Entölung.

5 In den folgenden Beispielen wird die Herstellung verschiedener Teilchen entsprechend der Erfindung gezeigt. Es werden außerdem noch die grenzflächenwirksamen Eigenschaften dieser Produkte und ihre Anwendbarkeit beschrieben.

Beispiel 1:

10

2 g einer pyrogenen Kieselsäure mit 12 nm Primärteilchengröße und hydrophober Modifizierung (Methanolzahl 40) und 2 g einer unbehandelten, hydrophilen Kieselsäure mit 12 nm Primärteilchengröße (Methanolzahl 0) wurden in 50 ml Toluol
15 dispergiert. Mit einem Ultraturrax® T25 wurde die Mischung dann 15 min bei 8000 Upm geschert. Danach ließ man die Dispersion 1 - 2 h ruhen und filtrierte über einen Faltenfilter die Partikel ab. Anschließend trocknete man im Vakuumtrockenschrank bei 100 °C. Die Methanolzahl lag im
20 Bereich 20 - 25.

Beispiel 2:

4 g einer pyrogenen Kieselsäure mit 12 nm Primärteilchengröße und hydrophober Modifizierung (Methanolzahl 40) und 6 g einer
25 unbehandelten, hydrophilen Kieselsäure mit 12 nm Primärteilchengröße (Methanolzahl 0) wurden in 300 ml Toluol dispergiert. Mit einem Ultraturrax® T25 wurde die Mischung dann 15 min bei 8000 Upm geschert. Danach ließ man die
30 Dispersion 1 - 2 h ruhen und filtrierte über einen Faltenfilter

die Partikel ab. Anschließend trocknete man im Vakuumtrockenschrank bei 100 °C. Die Methanolzahl lag im Bereich 10 - 14.

5 Beispiel 3:

10 g einer pyrogenen Kieselsäure mit 12 nm Primärteilchengröße und hydrophober Modifizierung, die nach dem in der DE 34 11 759 A beschriebenen Verfahren erfolgte (Methanolzahl 40), wurde
10 in 300 ml Toluol dispergiert und mit 10 g einer unbehandelten, hydrophilen Kieselsäure mit 12 nm Primärteilchengröße (Methanolzahl 0), die in 200 ml Wasser dispergiert vorlag, versetzt. Mit einem Ultraturrax® T25 wurde die Mischung dann
15 min bei 8000 Upm geschert. Danach ließ man die Emulsion
15 ruhen, filtrierte die überstehenden Flüssigkeiten ab und trocknete anschließend im Vakuumtrockenschrank bei 100 °C. Die Methanolzahl lag im Bereich 20 - 25.

Beispiel 4:

20

10 g einer pyrogenen Kieselsäure mit 12 nm Primärteilchengröße und hydrophober Modifizierung, die nach dem in der DE 34 11 759 A beschriebenen Verfahren erfolgte (Methanolzahl 40), wurde
in 300 ml Toluol dispergiert und mit 15 g einer unbehandelten,
25 hydrophilen Kieselsäure mit 12 nm Primärteilchengröße (Methanolzahl 0), die in 200 ml Wasser dispergiert vorlag, versetzt. Mit einem Ultraturrax® T25 wurde die Mischung dann
15 min bei 8000 Upm geschert. Danach ließ man die Emulsion
ruhen, filtrierte die überstehenden Flüssigkeiten ab und
30 trocknete anschließend im Vakuumtrockenschrank bei 100 °C. Die

Methanolzahl lag im Bereich 10 - 14.

Beispiel 5:

5 10 g einer pyrogenen Kieselsäure mit 12 nm Primärteilchengröße
und hydrophober Modifizierung, die nach dem in der DE 34 11
759 A offenbarten Verfahren erfolgte (Methanolzahl 50), wurde
in 300 ml Toluol dispergiert und mit 2 g einer mit $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_8\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ modifizierten, hydrophilierten Kieselsäure mit 12
10 nm Primärteilchengröße (Methanolzahl 0), die in 100 ml Wasser
dispergiert vorlagen, versetzt. Mit einem Utraturrax[®] T25 wurde
die Mischung dann 15 min bei 8000 Upm geschert. Danach ließ
man die Emulsion ruhen und filtrierte die überstehenden
Flüssigkeiten ab. Anschließend trocknete man im
15 Vakuumtrockenschrank bei 50 °C. Die Methanolzahl lag im Bereich
25 - 30.

Beispiel 6:

20 10 g einer pyrogenen Kieselsäure mit 12 nm Primärteilchengröße
und hydrophober Modifizierung, die nach dem in der DE 34 11
759 A offenbarten Verfahren erfolgte (Methanolzahl 50), wurde
in 300 ml Toluol dispergiert und mit 2 g einer mit
 $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_m\text{-Si}(\text{OR}^1)_3$ modifizierten, hydrophilierten
25 Kieselsäure mit 12 nm Primärteilchengröße, wobei $n = 12$ und
 $m = 13$ bedeutete (Methanolzahl 0), die in 100 ml Wasser
dispergiert vorlagen, versetzt. Mit einem Ultraturrax[®] T25 wurde
die Mischung dann 15 min bei 8000 Upm geschert. Danach ließ
man die Emulsion ruhen und trocknete im Vakuumtrockenschrank
30 bei 50°C. Die Methanolzahl lag im Bereich von 30 - 35.

Beispiel 7:

10 g einer pyrogenen Kieselsäure mit 12 nm Primärteilchengröße und hydrophober Modifizierung, die nach dem in der DE 34 11 759 A offenbarten Verfahren erfolgte (Methanolzahl 40), wurde
5 in 300 ml Toluol dispergiert und mit 10 g einer mit $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_8\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ modifizierten, hydrophilierten Kieselsäure mit 12 nm Primärteilchengröße (Methanolzahl 0), die in 100 ml Wasser dispergiert vorlagen, versetzt. Mit einem Ultraturrax®
10 T25 wurde die Mischung dann 15 min bei 8000 Upm geschert. Danach ließ man die Emulsion ruhen und trocknete im Vakuumtrockenschrank bei 50°C. Die Methanolzahl war 0, d. h. das Material wurde von Wasser vollständig benetzt.

Beispiel 8:

10 g einer pyrogenen Kieselsäure mit 12 nm Primärteilchengröße und hydrophober Modifizierung, die nach dem in der DE 34 11 759 A offenbarten Verfahren erfolgte (Methanolzahl 40), wurde
20 in 300 ml Toluol dispergiert und mit 2 g einer mit $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_m\text{-Si}(\text{OR}^1)_3$ modifizierten, hydrophilierten Kieselsäure mit 12 nm Primärteilchengröße, wobei $n = 12$ und $m = 13$ bedeutete (Methanolzahl 0), die in 100 ml Wasser dispergiert vorlagen, versetzt. Mit einem Ultraturrax® T25 wurde
25 die Mischung dann 15 min bei 8000 Upm geschert. Danach ließ man die Emulsion ruhen und filtrierte die Flüssigkeit ab. Anschließend trocknete man im Vakuumtrockenschrank bei 50°C. Die Methanolzahl war 0, d. h. das Material wurde von Wasser vollständig benetzt.

Beispiel 9:

10 g eines Rußes (Methanolzahl 50) wurden in 200 ml Toluol dispergiert und mit 10 g einer unbehandelten, hydropilen
5 Kieselsäure mit 12 nm Primärteilchengröße (Methanolzahl 0),
die in 200 ml Wasser dispergiert vorlag, versetzt. Mit einem
Ultraturrax® T25 wurde die Mischung dann 15 min bei 8000 Upm
geschert. Danach ließ man die Emulsion ruhen, filtrierte die
überstehenden Flüssigkeiten ab und trocknete anschließend im
10 Vakuumschrank bei 100 °C. Die Methanolzahl lag im Bereich 30 -
40.

Anwendung der Produkte in Emulsionen:

Je nach Mischung der hydrophilen und hydrophoben Teilchen ergab
15 siche eine Benetzbarkeit, die sich im Methanoltest
niederschlug. Teilchenmischungen mit MeOH-Zahl zwischen 0 und
35 stabilisierten bevorzugt Öl-in-Wasser-Emulsionen, während
solche mit MeOH-Zahl zwischen 35 und 60 Wasser-in-Öl-Emulsionen
stabilisierten.

20

Beispiel 10:

2 g des Produkts aus Beispiel 1 wurden in 50 g Wasser gegeben
und mit 50 ml dünnflüssigem Paraffin überschichtet. Mit einem
25 Ultraturrax T 25 rührte man daraus eine Emulsion und schüttete
diese in einen 100 ml Standzylinder zur Bestimmung der
Emulsionsmenge. Es bildeten sich 80 ml einer W/O-Emulsion;
deren disperse Phase aufgrund von Dichtedifferenzen an der
Oberfläche sedimentieren. Es wurde keine Separation von Öl
30 beobachtet.

Beispiel 11:

5 2 g des Produktes aus Beispiel 4 wurden in 50 g Wasser gegeben
und mit 50 ml dünnflüssigem Paraffin überschichtet. Mit einem
Ultraturrax® T25 rührte man daraus eine Emulsion und schüttete
diese in einem 100 ml Standzylinder zur Bestimmung der
Emulsionsmenge. Es bildete sich eine stabile O/W-Emulsion. Es
10 wurde keine Separation von Öl beobachtet.

Anwendung der Produkte in Polyurethanschaumformulierungen:

Beispiel 12:

15

Die Produkte wurden in folgende PU-Formulierung eingerührt und
verschäumt:

Rührertyp: H-Trieb mit Relais-Schaltung zur Überwachung von
Rührzeit und Rührgeschwindigkeit.

20

Rührbedingungen: Vorrührphase mit 1 min bei 1000 Upm, wobei
alle Stoffe bis auf Diisocyanat gerührt wurden. Dann
Hauptrührphase mit 7 s bei 2500 Upm und Diisocyanatzusatz.

25

Rührerdesign: Tellerrührer mit 5,8 cm Durchmesser des Tellers
und 8 halbmondförmigen, gleichen Vertiefungen mit 1 cm
Durchmesser, regelmäßig im Teller verteilt, nach unten
gerichtet.

Polyol	400 g
Wasser	16 g
30 DMEA	0,8 g

- 24 -

K29	0,8 g
T80	194,4 g
Tegostab® BF 2370	1,6 g
Produkt	1 Gew.-% bezogen auf Polyol

5

dabei bedeuten

Polyol: Triol, Molgewicht 3500

DMEA: Dimethylethanolamin

K29: Zinn(II)octoat

T80: Toluylendiisocyanat (80 % 2,4 TDI,

10

20 % 2,6 TDI)

		Herstellung	Rückfall	
	Kieselsäure A200	trocken	Kollaps	1 Gew.-% eingesetzt
	Kieselsäure A202	trocken	9,7 cm	1 Gew.-% eingesetzt
5	HDK 2000	trocken	Kollaps	1 Gew.-% eingesetzt
	Produkt aus Beispiel 1	Toluol	3,5	2 Gew.-% eingesetzt
10	Produkt aus Beispiel 2	Toluol	3,4	2 Gew.-% eingesetzt
	Produkt aus Beispiel 3	Toluol/Wasser	1,8	2 Gew.-% eingesetzt
	Produkt aus Beispiel 4	Toluol/Wasser	2,2	2 Gew.-% eingesetzt
15	Kieselsäure Typ A200/A972 50/50-Gemisch	trocken gerührt	3,9	2 Gew.-% eingesetzt
	Kieselsäure Typ A200/A972 60/40-Gemisch	trocken gerührt	5,1	2 Gew.-% eingesetzt
20	Blindwerte (ohne Zusatz)		2,7	

Die Produkte wurden hinsichtlich ihrer stabilisierenden Wirkung in dieser grenzstabilen Formulierung getestet. Es zeigte sich deutlich ein stabilisierender Einfluß der erfindungsgemäßen Teilchen, die an der Grenzfläche von Wasser/Toluol gewonnen wurden, der sich im geringeren Rückfall des Schaumes manifestierte.

Patentansprüche:

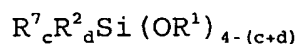
1. In Wasser im wesentlichen unlösliche, an ihrer Oberfläche anisotrop verteilte überwiegend hydrophile und
5 überwiegend hydrophobe Domänen aufweisende amphiphile Teilchen oder Moleküle einer Teilchengröße von 1 nm bis 100 μ m, bestehend aus antagonistischen Teilmengen von Teilchen oder Molekülen, die jeweils überwiegend hydrophile beziehungsweise
10 überwiegend hydrophobe Domänen aufweisen, wobei die Teilmengen der Teilchen oder Moleküle über polare Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrücken agglomeriert oder assoziiert ist.
2. Teilchen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilmengen jeweils aus überwiegend hydrophil und
15 überwiegend hydrophob modifizierten Kieselsäuren bestehen.
3. Teilchen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilmengen jeweils aus Polyalkylsilsesquioxanen, insbesondere Polymethylsilsesquioxanen bestehen.
20
4. Teilchen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophilen Teilmengen aus Kieselsäuren und die hydrophoben Teilmengen aus Polyalkylsilsesquioxanen bestehen.
- 25 5. Teilchen oder Moleküle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophilen Teilmengen aus Stärke oder anderen Kohlenhydraten bestehen.
- 30 6. Teilchen oder Moleküle nach Anspruch 1, dadurch

gekennzeichnet, daß die hydrophoben Domänen durch Kohlenwasserstoffgruppen geprägt sind.

7. Teilchen oder Moleküle nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlenwasserstoffgruppen Alkyl- oder Arylgruppen, die jeweils substituiert sein können, umfassen.

8. Teilchen oder Moleküle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophoben Domänen durch siliciumorganische Verbindungen mit den Struktureinheiten R^6 und $\equiv SiOR^1$ geprägt sind, wobei R^6 ein Alkylrest mit mehr als 3 Kohlenstoffatomen, ein Aryl- oder Alkarylrest oder ein Polysiloxanylrest ist.

9. Teilchen oder Moleküle nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die siliciumorganische Verbindungen Silane der Formel



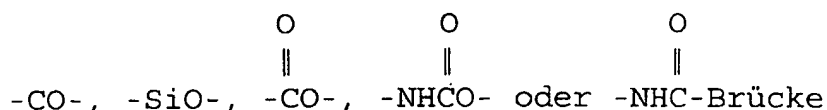
wobei R^7 ein Alkylrest mit mehr als 3 Kohlenstoffatomen, ein Aryl- oder Alkarylrest, $c = 1$ oder 2 , $d = 0$ oder 1 , $c + d = 1, 2$ oder 3 bedeuten, oder Organopolysiloxane mit mindestens einer Gruppe $-OR^1$ umfassen.

10. Teilchen oder Moleküle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophoben Domänen durch Verbindungen der Formel



geprägt sind.

11. Teilchen oder Moleküle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophilen und/oder hydrophoben Gruppen mit der Teilchenmatrix durch eine



10 verbunden sind.

12. Verfahren zur Herstellung von Teilchen oder Molekülen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man antagonistische Teilmengen von Teilchen oder Molekülen, die jeweils hydrophile beziehungsweise hydrophobe Domänen aufweisen, gegebenenfalls an einer Phasengrenzfläche miteinander in Kontakt bringt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion an einer Phasengrenzfläche aus Wasser und einem organischen Lösungs-/Dispergiermittel, insbesondere einem aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff durchführt.

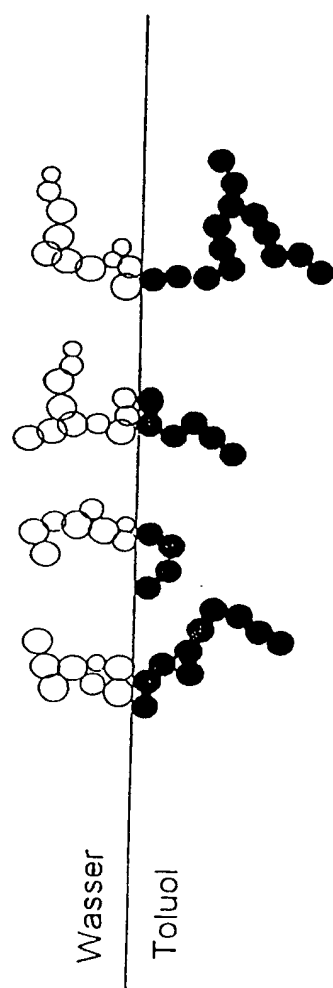
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß man Kieselsäure durch Einwirkung von Scherkräften miteinander in Kontakt bringt.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schwerkraft durch Rührer nach dem Rotor-Stator-

Prinzip einsetzt.

- 5 16. Verwendung der Teilchen nach den vorhergehenden Ansprüchen als grenzflächenaktive Produkte, insbesondere zum Stabilisieren oder Destabilisieren von Emulsionen und Schäumen, in der Suspensionspolymerisation, zur Enkapsulierung sowie zur tertiären Erdölförderung.

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/06086

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09C1/30 C09C3/08 C09C3/12 C09C1/00 C09C1/56
 B01F17/00 B01D19/04 E21B43/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09C B01F B01D E21B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 89 08621 A (CENTRE NAT RECH SCIENT) 21 September 1989 see the whole document ---	1, 2, 16
A	US 4 844 980 A (GRUENING BURGHARD ET AL) 4 July 1989 see the whole document ---	1, 2, 8, 9, 11, 16
A	WO 95 06518 A (NYCOMED IMAGING AS ;DUGSTAD HARALD (NO); FOSS PER ANTONIUS (NO); K) 9 March 1995 see claims 1-55 ---	1-16
A	US 3 549 396 A (DIETZ ALBERT) 22 December 1970 see the whole document -----	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 February 1999

Date of mailing of the international search report

17/02/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

LIBBERECHT, E

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 8908621	A	21-09-1989	FR	2628731 A	22-09-1989
US 4844980	A	04-07-1989	DE	3319788 A	06-12-1984
			EP	0131121 A	16-01-1985
WO 9506518	A	09-03-1995	AU	689495 B	02-04-1998
			AU	7541594 A	22-03-1995
			BG	100467 A	31-12-1996
			CA	2170906 A	09-03-1995
			CN	1136285 A	20-11-1996
			CZ	9600627 A	12-03-1997
			EP	0717658 A	26-06-1996
			FI	960983 A	01-03-1996
			HU	75289 A	28-05-1997
			JP	9503202 T	31-03-1997
			LV	11438 A	20-08-1996
			LV	11438 B	20-12-1996
			NO	960824 A	29-04-1996
			NZ	271704 A	19-12-1997
			PL	313290 A	24-06-1996
			SG	46373 A	20-01-1998
			SK	26096 A	07-08-1996
US 3549396	A	22-12-1970	NONE		

PCT/EP 98/06086

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C09C1/30 C09C3/12 C09C1/00 C09C1/56
 B01F17/00 B01D19/04 E21B43/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09C B01F B01D E21B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 89 08621 A (CENTRE NAT RECH SCIENT) 21. September 1989 siehe das ganze Dokument ----	1,2,16
A	US 4 844 980 A (GRUENING BURGHARD ET AL) 4. Juli 1989 siehe das ganze Dokument ----	1,2,8,9, 11,16
A	WO 95 06518 A (NYCOMED IMAGING AS ;DUGSTAD HARALD (NO); FOSS PER ANTONIUS (NO); K) 9. März 1995 siehe Ansprüche 1-55 ----	1-16
A	US 3 549 396 A (DIETZ ALBERT) 22. Dezember 1970 siehe das ganze Dokument -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Februar 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/02/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

LIBBERECHT, E

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 8908621	A	21-09-1989	FR	2628731 A	22-09-1989
US 4844980	A	04-07-1989	DE	3319788 A	06-12-1984
			EP	0131121 A	16-01-1985
WO 9506518	A	09-03-1995	AU	689495 B	02-04-1998
			AU	7541594 A	22-03-1995
			BG	100467 A	31-12-1996
			CA	2170906 A	09-03-1995
			CN	1136285 A	20-11-1996
			CZ	9600627 A	12-03-1997
			EP	0717658 A	26-06-1996
			FI	960983 A	01-03-1996
			HU	75289 A	28-05-1997
			JP	9503202 T	31-03-1997
			LV	11438 A	20-08-1996
			LV	11438 B	20-12-1996
			NO	960824 A	29-04-1996
			NZ	271704 A	19-12-1997
			PL	313290 A	24-06-1996
			SG	46373 A	20-01-1998
			SK	26096 A	07-08-1996
US 3549396	A	22-12-1970	KEINE		